

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-232533

(43)公開日 平成 5 年(1993) 9 月10日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/35	5 0 4	7246-2K		
C 0 8 G 59/50	N J A	8416-4 J		
// C 0 9 K 9/02	Z	6917-4H		

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全 4 頁)

(21)出願番号	特願平4-32419	(71)出願人	000005223 富士通株式会社 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
(22)出願日	平成 4 年(1992) 2 月20日	(72)発明者	早野 智明 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内
		(72)発明者	松浦 東 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内
		(72)発明者	外山 弥 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内
		(74)代理人	弁理士 井桁 貞一
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 有機非線形光学材料

(57)【要約】

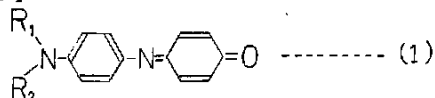
【目的】 有機非線形光学材料に関し、非線形光学効果の大きいポリマを提供することを目的とする。

【構成】 アミノ基をもつインドアニリン誘導体と、ビスフェノールAエポキシ樹脂、ビスフェニルエポキシ樹脂、フェニルジグリシジルエーテル、ナフチルジグリシジルエーテルなど二官能エポキシ樹脂との混合物を電場を印加しながら加熱重合して得られることを特徴として有機非線形光学材料を構成する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)記載のアミノ基をもつインドアニリン誘導体と、二官能エポキシ樹脂との混合物を電場を印加しながら加熱重合して得られることを特徴とする有機非線形光学材料。

## 【化1】



但し、 $R_1$  は水素(H) またはアルキル基 $[(CH_2)_m CH_3]$

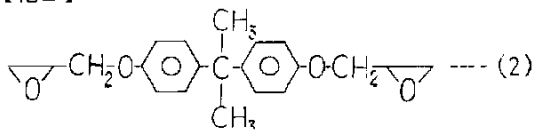
$R_2$  は水素(H) またはアルキルアミノ基 $[(CH_2)_n NH_2]$

$m$  は0~20

$n$  は1~20

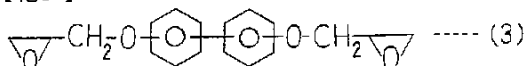
【請求項2】 前記二官能エポキシ樹脂が下記一般式(2)記載のビスフェノールAエポキシ樹脂であることを特徴とする請求項1記載の有機非線形光学材料。

## 【化2】



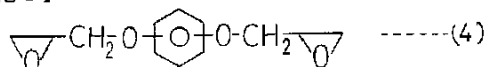
【請求項3】 前記二官能エポキシ樹脂が下記一般式(3)記載のビスフェニルエポキシ樹脂であることを特徴とする請求項1記載の有機非線形光学材料。

## 【化3】



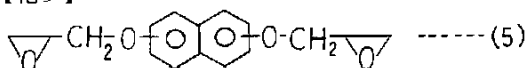
【請求項4】 前記二官能エポキシ樹脂が下記一般式(4)記載のフェニルジグリシジルエーテルであることを特徴とする請求項1記載の有機非線形光学材料。

## 【化4】



【請求項5】 前記二官能エポキシ樹脂が下記一般式(5)記載のナフチルジグリシジルエーテルであることを特徴とする請求項1記載の有機非線形光学材料。

## 【化5】



【請求項6】 前記アミノ基をもつインドアニリン誘導体と、二官能エポキシ樹脂との反応を気相での蒸着重合により行なうことを特徴とする請求項1記載の有機非線形光学材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はアミノ基をもつインドアニリン誘導体と二官能エポキシ樹脂とを反応させて得られる二次非線形光学特性に優れたポリマに関する。

【0002】大量の情報を迅速に処理する必要から光通信が実用化されているが、将来の光通信においては光を電気で制御する電気光学デバイスが中心的な役割を果たすと期待されている。

【0003】この動作原理は屈折率の変化が電場の一次に比例するポッケルス効果を用いるものであり、この効果を利用して光偏光器、光スイッチ、光変調器などが作られている。

【0004】ここで、ポッケルス効果は反転対称性をもたないニオブ酸リチウム(LiNbO<sub>3</sub>)やタンタル酸リチウム(LiTaO<sub>3</sub>)などの無機結晶について見ることができ、デバイス化されているが、電気光学定数がそれ程には大きくない以外に誘電率が大きく、信号の高速化には対応できないと云う問題がある。

【0005】そこで、誘電率が低く、且つ非線形光学効果を示す材料としてメチルニトロアニリンや尿素のような有機化合物結晶が目玉された。然し、これらの有機結晶は脆く、また弱くて扱いにくく、また薄膜化しにくいなどの問題がある。

【0006】そこで、このような問題のない有機高分子非線形材料が目玉されている。

## 【0007】

【従来の技術】有機非線形光学材料として極性分子を高分子材料中に加え、分散された状態で電場を加えて配向させた分散型電場配向ポリマがある。

【0008】このポリマは薄膜化が可能で、成膜プロセスが簡単であり、安価に形成できるなどの特徴を有するもの、配向緩和により徐々に非線形光学効果が失われると云う問題があり、配向緩和を抑制する必要がある。

【0009】なお、配向緩和を抑制したポリマとしてエポキシ樹脂を非線形光学効果をもつジアミンで架橋させた例がある。(M.Eich 他: J Appl. Phys. 66, 3241, 1989)

然し、非線形光学効果を示さないエポキシ樹脂の重量比率が大きいために、効果が大きくなると云う問題があった。

## 【0010】

【発明が解決しようとする課題】二次の非線形光学効果を示す材料として極性分子を含む共重合ポリマを作り、このポリマをガラス転移温度以上の温度に加熱しながら電場を加えて配向させた分散型電場配向ポリマが研究されているが、電気光学定数が充分に高く、また安定した材料は見出されていない。

【0011】そこで、電気光学定数が充分に高く、また配向緩和が生じにくい分散型電場配向ポリマを実用化することが課題である。

## 【0012】

【課題を解決するための手段】上記の課題はアミノ基をもつインドアニリン誘導体と、ビスフェノールAエポキシ樹脂、ビフェニルエポキシ樹脂、フェニルジグリシジルエーテル、ナフチルジグリシジルエーテルなど二官能エポキシ樹脂との混合物を電場を印加しながら加熱重合して得られることを特徴として有機非線形光学材料を構成することにより解決することができる。

【0013】

【作用】本発明はアミノ基をもつインドアニリン誘導体と、二官能エポキシ樹脂との混合物を電場を印加しながら加熱重合させるか、或いは電場を印加しながら二成分を蒸着重合させて電場配向ポリマを形成するものである。

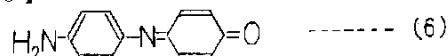
【0014】このようなポリマはエポキシ樹脂が形成するポリマ鎖の境界部に非線形光学効果をもつインドアニリン誘導体が側鎖の形で結合する構造をとるので、非線形光学分子が結晶として析出することがない。

【0015】本発明に係るインドアニリン誘導体は非線形光学効果発現の大部分を担うものであり、そのためには二次非線形光学効果の指標である分子分極率( $\beta$ )が充分大きいことが必要である。

【0016】そこで、アミノ基をもつインドアニリン誘導体の代表的な材料であり、一般式(6)で表されるインドアニリン誘導体について、分子分極率( $\beta$ )を求め、基本的な非線形光学分子として知られているパラニトロアニリンと比較した。

【0017】

【化6】



その結果、一般式(6)で表されるインドアニリンの分子分極率( $\beta$ )は $52 \times 10^{-30} \text{esu}$ であり、パラニトロアニリンの $8 \times 10^{-30} \text{esu}$ に較べて格段に大きいことを確かめることができた。

【0018】なお、二次非線形光学効果は反転対称性のある物質では生じないので、ポリマの反転対称性を打ち消すために混合物を加熱硬化させる際に電場配向を行ない、非線形光学効果を生ずる分子の双極子モーメントを揃える必要があり、電場印加法として、平行電極間に混合物を介在させて行なう方法と、コロナ帯電を利用する方法があるが、何れの方法を用いても容易に行なうことができる。

【0019】また、蒸着重合を行なう場合は、蒸着基板に一对の平行電極を設けて電圧を印加する方法と、基板を一方の電極とし、この上部に格子状の電極を設け、基板面に垂直に電場を印加する方法があり、何れの方法を用いても電場配向を行なうことができる。

【0020】

【実施例】

実施例1：(請求項2対応)

アミノ基をもつインドアニリン誘導体として一般式(6)で表されるインドアニリンを、また、二官能エポキシ樹脂として一般式(2)で表されるビスフェノールAエポキシ樹脂を用い、1：1の当量比で混合した。

【0021】この混合物をN,N-ジメチルホルムアミド(略称DMF)の中で150℃、50時間反応させて付加反応を行なった後、ポリマの30%DMF溶液として0.2μmのフィルタを通して精製した。

【0022】次に、金(Au)をガラス基板上に蒸着し、写真蝕刻技術(フォトリソグラフィ)を用い、電極間隔10μmで平行電極をパターン形成したガラス基板上に、この溶液を1000rpmで30秒の条件でスピンコートして2μmの厚さに樹脂を被覆した。

【0023】次に、この基板を80℃で1時間加熱した後、真空中に2日間放置して乾燥させた。次に、電極間に500Vの電圧を印加しながら100℃で2時間加熱して電場配向しながら硬化させ、硬化終了後に電圧を印加したまま、4℃/分の条件で室温まで下げて配向を終えた。

【0024】次に、電気光学効果の測定はマッハーツェンダ型干渉計に試料を置き、電場を印加したときの試料の屈折率変化を干渉光の強度変化から検出する方法(M. Sigelle 他：J. Appl. Phys. 52, 4199, 1981記載)を用い、光源として波長が632.8nmのHe-Neレーザを用い、参照試料としては電気光学定数 $r_{33}$ が30pm/VであるLiNbO<sub>3</sub>を用い、この試料との比較により電気光学定数を求めたが、その値は30pm/Vであった。

実施例2：(請求項3対応)

アミノ基をもつインドアニリン誘導体として一般式(6)で表されるインドアニリンを、また、二官能エポキシ樹脂として一般式(7)で表されるテトラメチルルビフェニルエポキシ樹脂を用い、1：1の当量比で混合した。

【0025】以下、実施例1と同様にしてガラス基板の上にスピンコートして樹脂膜を作り、電場配向しながら硬化させてポリマを作り、同様な方法で電気光学定数を求めたが、その値は32pm/Vであった。

実施例3：(請求項4対応)

アミノ基をもつインドアニリン誘導体として一般式(6)で表されるインドアニリンを、また、二官能エポキシ樹脂として一般式(4)で表されるフェニルジグリシジルエーテルを用い、1：1の当量比で混合した。

【0026】以下、実施例1と同様にしてガラス基板の上にスピンコートして樹脂膜を作り、電場配向しながら硬化させてポリマを作り、同様な方法で電気光学定数を求めたが、その値は33pm/Vであった。

実施例4：(請求項5対応)

アミノ基をもつインドアニリン誘導体として一般式(6)で表されるインドアニリンを、また、二官能エポキシ樹脂として一般式(5)で表されるナフチルジグリシジルエーテルを用い、1：1の当量比で混合した。

【0027】以下、実施例1と同様にしてガラス基板の上にスピンコートして樹脂膜を作り、電場配向しながら硬化させてポリマを作り、同様な方法で電気光学定数を求めたが、その値は32pm/Vであった。

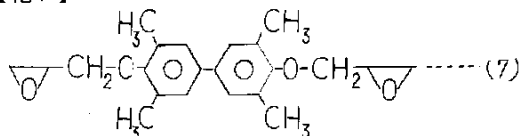
実施例5：（請求項6対応）

アミノ基をもつインドアニリン誘導体として一般式

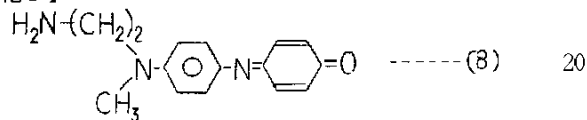
(8)で表されるインドアニリンを、また、二官能エポキシ樹脂として一般式(7)で表されるテトラメチルビフェニルエポキシ樹脂を用い、真空蒸着装置内を $10^{-6}$  torrに減圧した。

【0028】

【化7】



【化8】



こゝで、蒸着基板としてアルミ(Al)の平行電極(電極間隔10 $\mu$ m)がパターン形成してある石英基板を用い、基板温度を30℃に保ち、電極間に200 Vを印加しながら蒸着重合を行ない、この試料について実施例1と同様にして電気光学定数を求めたが、その値は30pm/Vであった。

比較例1：ビスフェノールAエポキシ樹脂とパラニトロアニリンを1：1当量比で混合し、この混合物を140℃、30分の処理を行なってプレポリマとした後、N,N-ジメチルホルムアルデヒドに溶解して20%溶液とし、0.2 $\mu$ mのフィルタを通して精製した。

【0029】そして、実施例1と同様な方法で電気光学定数を求めたが、その値は4pm/Vと少ない値であった。

【0030】

【発明の効果】本発明によれば、アミノ基をもつインドアニリン誘導体と二官能エポキシ樹脂からなる混合物を電場印加しながら加熱硬化させることにより、非線形光学効果が大きい電場配向型非線形ポリマを得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 辰浦 智  
神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地  
富士通株式会社内

(72)発明者 吉村 徹三  
神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地  
富士通株式会社内